

高温電気化学マイクロ XAFS による高性能 SOFC 電極の最適設計 Micro XAFS measurements for development of SOFC electrodes

川田達也^a, 雨澤浩史^a, 宇根本篤^a, 開米篤志^a, 折笠有基^b, 内本喜晴^b, 寺田靖子^c
T. Kawada^a, K. Amezawa^a, A. Unemoto^a, A. Kaimai^a, Y. Oriokasa^b, Y. Uchimoto^b, and Y. Terada^c

^a東北大学, ^b京都大学, ^c高輝度光科学研究センター
^aTohoku University, ^bKyoto University, ^cJASRI

2006B 期までに筆者等により開発されたマイクロ XAFS 用加熱試料ホルダをさらに改良し, 高温かつ雰囲気制御した状態において微小領域の透過 XAFS 測定を行うための試料ホルダを開発した。これを用いて, 固体酸化燃料電池(SOFC)用カソード材料として期待されている $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の Co K 吸収端 *in situ* XAFS 測定を, SOFC 作動温度, 雰囲気である 500-800°C, 酸素分圧 $10\text{-}10^5$ Pa において行い, 同条件における電子・局所構造について検討した。

A sample heating stage for the micro-size X-ray beam line BL37XU, which enabled us micro-beam XAFS measurements with the transmission mode at elevated temperatures under desired atmospheric conditions, was developed by improving the stage fabricated until the term 2006B. We applied this new-type of sample stage to perform *in situ* Co K-edge XAFS measurements of the promising SOFC cathode material, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. Measurements were carried out under $10\text{-}10^5$ Pa of $p(\text{O}_2)$ at 500-800°C, and then electronic and local structures of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ under SOFC operating conditions were investigated.

序論: 固体酸化燃料電池(SOFC)は, 高いエネルギー利用効率や使用燃料の多様性といった長所から, 将来の高効率発電システムとして期待されている。SOFC の更なる出力密度の向上や長寿命化を可能とする高性能電極の開発のためには, セル作動時の電極状態を把握することが重要である。しかしながら, 高温, 雰囲気制御, 電圧印加といった SOFC の過酷な作動環境ゆえに, 電極の状態を直接評価できる実験手法は皆無であった。

以上のような背景を踏まえ, 筆者等の研究グループでは, 原理的には特殊な雰囲気や温度を必要とせず材料の化学状態や構造に関する情報を得ることのできる X線吸収分光法に着目し, SOFC 電極材料を

- (1) 高温かつ制御されたガス雰囲気において,
- (2) 電気化学反応が進行している状態で,
- (3) μm 以下のレベルの位置分解能で

直接評価できる実験手法の確立を目的として研究を行ってきた。その結果, 2006 年 B 期までのナノテク課題において, 高温, 電圧印加状態で X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行うことができる試料ホルダの開発に成功した[1]。しかしながら, この試料ホルダを用いた測定では, 雰囲気の制御ができないこと, また蛍光法による測定のため得られる情報が制限されること, などの問題点があった。そこで, 本研究では, これの試料ホルダをさらに改良し, 高温, 雰囲気

制御下において, 透過法による XAFS 測定が可能な試料ホルダの開発を行った。また, この試料ホルダを使用し, SOFC カソード材料として期待されている $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の, SOFC 作動条件下における電子・局所構造について調べた。

実験方法: Fig.1 に, 本研究で開発されたマイクロ XAFS 用加熱試料ホルダの写真を示す。ホルダ前後に, Al 蒸着カプトン膜の窓を有する蓋 (Fig. 1(b)) を装着することにより, 雰囲気の制御と透過 XAFS 測定が可能な構造にした。

測定に用いた $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の原料粉末は錯体重合法により作成した。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 緻密焼結体は, 原料粉末を成形・プレス後, 1100°C で 10 時間焼結させることにより得た。得られた焼結体を約 $1 \times 1 \times 0.2$ mm のサイズに切断・研磨した後, 透過 XAFS 測定を行うことができるよう, 試料の一部をさらに収束イオンビーム加工

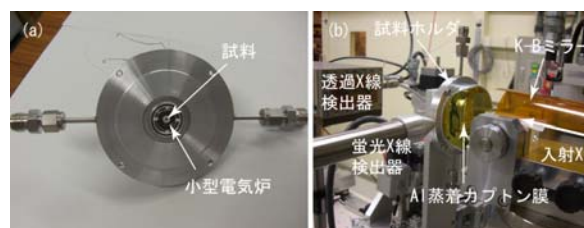


Fig.1. (a) Sample heating stage for *in situ* micro-beam XAFS measurements and (b) its set-up at Spring-8, BL37XU.

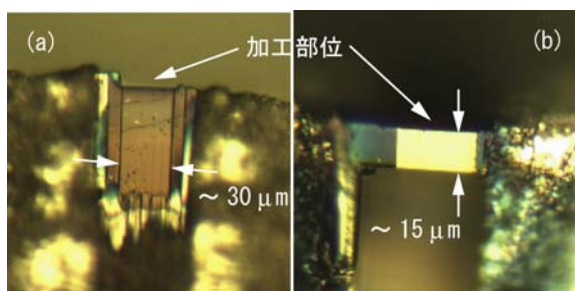


Fig.2. Optical micrographs of (a) surface and (b) cross section of the sintered $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ specimen for *in situ* micro XAFS measurements.

装置を用いて薄膜化した。今回の試料では、測定を行う Co K 殻において吸収のジャンプ幅 μ が 0.8 程度になるよう、厚さを約 $15\mu\text{m}$ とした。

XAFS 測定は、Spring-8 の BL37XU において透過法にて行った。入射 X 線は K-B ミラーにより $1.5 \times 0.7\mu\text{m}$ に集光させ、 μm 以下のレベルの位置分解能での XAFS 測定を行った。測定に先立ち、蛍光 X 線による元素マッピングを行い、測定位置を決定した。温度、 $p(\text{O}_2)$ は、それぞれ $500\text{--}800^\circ\text{C}$ 、 $10\text{--}10^5\text{ Pa}$ の範囲で制御し、各条件を 1-3 時間保持した後、XAFS 測定を開始した。

結果: Fig.2 に、用いた焼結体試料の光学顕微鏡写真を示す。これより焼結体の一部分 (約 $50 \times 100\mu\text{m}$) が $15\mu\text{m}$ の厚さでほぼ均一に薄膜化されていることがわかる。XAFS 測定は、この薄膜化された部位において行った。

Fig.3 に、 800°C において $p(\text{O}_2)$ を変化させて *in situ* 測定された Co K 吸収端の XANES スペクトルを示す。吸収端位置は、 $p(\text{O}_2)$ の減少に伴い、低エネルギー側にシフトする傾向を示した。同様の吸収端位置のシフトは、温度の上昇に対しても観測された。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ は、温度、 $p(\text{O}_2)$ に依存して、顕著な酸素不定比性を示すことが知られている[2]。 $p(\text{O}_2)$ 減少あるいは温度上昇に伴って観測された Co K 吸収端位置の低エネルギー側へのシフトは、結晶中への酸素空孔の導入により、Co の形式価数が減少したことに対応すると考えられる。実際、 $p(\text{O}_2)$ の増減による酸素不定比性の変化がほとんどない低温 (600°C 以下) で *in situ* 測定された XANES スペクトルでは、 $p(\text{O}_2)$ による吸収端位置のシフトは観測されなかった。

Fig.4 に、 800°C において *in situ* 測定された Co K 吸収端の EXAFS 振動から得られた動径構造関数を示す。 $1\text{--}2\text{\AA}$ のピークは Co-O、 $3\text{--}4\text{\AA}$ のピークは Co-(La, Sr)、Co-Co 相互作用に対応する。動径構造関数のフィッティングから、 $p(\text{O}_2)$ の減少、すなわち酸素空孔の導入に伴い、Co-O 結合距離が増加することが示唆された。これまでの *in situ*

XAFS 測定は蛍光法によるものであったため、S/B 比が悪く、また自己吸収によりスペクトルが歪んでしまい、EXAFS 解析は困難であった。しかし、本研究で開発された新しい試料ホルダを使用することにより、*in situ* 透過 XAFS 測定を行うことができ、これにより高温、雰囲気制御下においても EXAFS 解析が可能となることが示された。

今回の実験では、本研究で開発された試料ホルダの試験も兼ね、バルク体を試料とした *in situ* XAFS 測定を行った。今後、この試料ホルダを用いることにより、電極/電解質界面や電極における析出物など、SOFC 電極のより詳細な評価が可能になると考えられ、*in situ* マイクロ XAFS 測定は、高性能電極の設計指針を確立するための重要な情報を得ることのできる強力なツールとなると期待される。

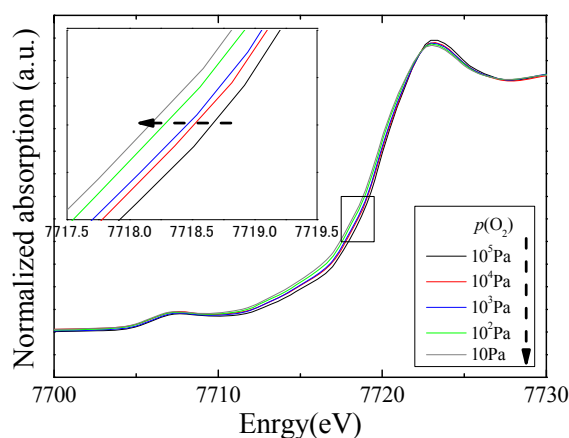


Fig.3. *in situ* Co K-edge XANES spectra of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ under various $p(\text{O}_2)$ at 800°C .

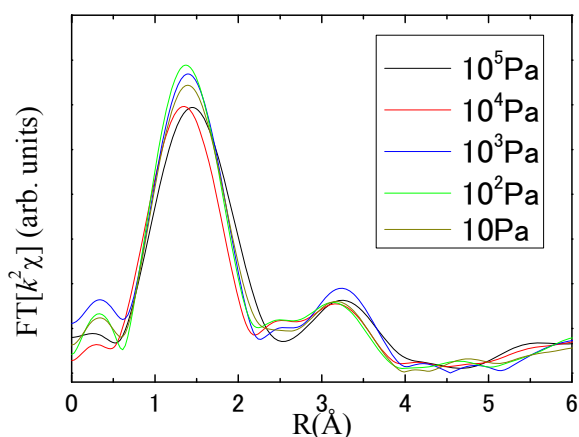


Fig.4. Radial structure functions of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ under various $p(\text{O}_2)$ at 800°C .

参考文献: [1] 川田達也他, 2006 年電気化学会秋季大会, 2F06, [2] J. Mizusaki *et al.*, J. Solid State Chem., **80**, 102 (1989)